PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/23792
C23F 11/14, E21B 41/02	A1	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. Juni 1998 (04.06.98)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/06451

(22) Internationales Anmeldedatum: 19. November 1997 (19.11.97)

(30) Prioritätsdaten:
196 49 285.8 28. November 1996 (28.11.96) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D–40589 Düsseldorf (DE).

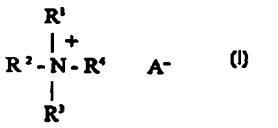
(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: BREUER, Wolfgang [DE/DE]; Clara–Schumann–Strasse 13, D–41352 Korschenbroich (DE). SCHÜTZ, Robert [DE/DE]; Westring 82, D–47918 Tönisvorst (DE). UPHUES, Günther [DE/DE]; Robert–Koch–Strasse 45, D–40789 Monheim (DE). HEROLD, Claus–Peter [DE/DE]; Ostpreussenstrasse 26, D–40822 Mettmann (DE). PI, Rafael [ES/ES]; Roger de Flor, 10, 8°–2ª, E–08400 Ganollers (ES).

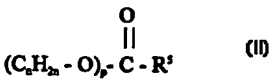
(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, HU, NO, TR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

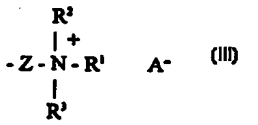
Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

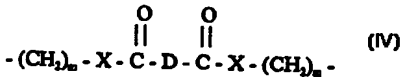
(54) Title: METHOD FOR PROTECTING METAL SURFACES AGAINST CORROSION IN LIQUID OR GASEOUS MEDIA

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM SCHUTZ VON METALLOBERFLÄCHEN GEGENÜBER KORROSION IN FLÜSSIGEN ODER GASFÖRMIGEN MEDIEN


(I)


(II)


(III)


(IV)

(57) Abstract

Disclosed is a method for protecting metal surfaces against corrosion in liquid, aqueous, non–aqueous or gaseous media, characterized in that compounds of formula (I) are added to the media, whereby in formula (I) the radicals R^1, R^2 and R^3 mean individually an alkyl or hydroxy alkyl radical with 1 to 4 C atoms, an alkyl or alkyl aryl radical or a radical of formula (II), in which n stands for 2 or 3, p is 1 to 3 and R^5 means an alkyl or alkenyl radical with 7 to 23 C atoms and 0, 1, 2 or 3 double bonds, A^- represents an anion, and R^4 means a radical of formula (II) or formula (III), wherein R^1, R^2 and R^3 have the above–cited meaning and Z stands for a group $(CH_2)_m$– or a group of formula (IV) where m represents a whole number between one and 6, X is a group NH or oxygen and D means a dimer fatty acid radical with in average 36 to 54 C atoms.

(57) **Zusammenfassung**

Beansprucht wird ein Verfahren zum Schutz von Metalloberflächen gegen Korrosion in flüssigen wäßrigen beziehungsweise nichtwäßrigen oder gasförmigen Medien, dadurch gekennzeichnet, daß den Medien Verbindungen der Formel (I) zugegeben werden, wobei in der Formel (I) die Reste R^1, R^2 und R^3 unabhängig voneinander für einen Alkyl– oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 C–Atomen, einen Aryl– oder Alkylarylrest oder einen Rest der Formel (II) stehen, A^- ein Anion ist, n eine Zahl von 2 oder 3, p eine Zahl von 1 bis 3 und R^5 für einen Alkyl– oder Alkenylrest mit 7 bis 23 C–Atomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht, und R^4 entweder für einen Rest der Formeln (II) oder (III) steht, in der R^1, R^2 und R^3 die obige Bedeutung haben und Z für eine Gruppe $-(CH_2)_m-$ oder eine Gruppe der Formel (IV) steht und m für eine ganze Zahl zwischen 1 und 6, X für eine Gruppe NH oder für Sauerstoff steht und D einen Dimerfettsäurerest mit durchschnittlich 36 bis 54 C–Atomen bedeutet.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

"Verfahren zum Schutz von Metalloberflächen gegenüber Korrosion in flüssigen oder gasförmigen Medien"

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Schutz von Metalloberflächen gegenüber Korrosion in flüssigen wäßrigen, beziehungsweise nichtwäßrigen oder gasförmigen Medien, sowie die Verwendung von bestimmten quaternierten Ammoniumverbindungen als Korrosionsinhibitoren.

Die Korrosion von Metallen in flüssigen oder gasförmigen Medien stellt ein seit langem bekanntes Problem dar. Insbesondere im Bereich des Erdreichaufschlußes, beispielsweise bei schwach sauren oder entlüfteten salinen wäßrigen Lösungen, wie sie bei der Förderung und Verarbeitung von Erdöl oder Erdgas anfallen, müssen die Metalloberflächen der verwendeten Anlagen gegen Korrosion geschützt werden. Erdöl und Erdgas bzw. das mitgeförderte Wasser enthalten korrosive Bestandteile, beispielsweise CO_2 oder H_2S und Salze welche zu einer starken Korrosion von Metalloberflächen führen.Weiterhin tragen auch die in diesem Bereich verwendeten Arbeitsflüssigkeiten, beispielsweise Bohrspülungen, zur Korrosion bei.

Zum Schutz vor Korrosion werden daher sogenannte Korrosionsinhibitoren verwendet, die den mit den Metalloberflächen in Kontakt tretenden Flüssigkeiten oder Gasen zugesetzt werden. Die Korrosionsinhibitoren bilden entweder einen Film auf der Metalloberfläche oder verringern den Korrosionsprozeß durch physikochemische Reaktionen auf der Metalloberfläche (vergl. P.H. Ogden, Chemicals in the Oil Industry, The Royal Society of Chemistry, 1991, Seiten 21-22 und O. Lahodny-Šarc, Corrosions Inhibition in Oil and Gas Drilling and Production Operations, Eur. Fed. Corros., Publ. 1994, 11, Seiten 104-112).

...

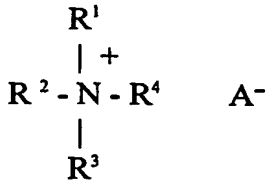
Als Korrosionsinhibitoren sind bereits eine Vielzahl von üblicherweise stickstoffhaltigen Substanzen bekannt (O. Lahodny-Šarc, Seiten 112-113). Mitzlaff et al. (Werkstoff und Korrosion, 40, 629-634 (1989)) beschreiben quaternäre Ammoniumverbindungen als Korrosionsinhibitoren für die Rohöl- und Erdgasförderung. Aus Phillips et al. (Proceedings of the 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Suppl. N. 10, 1995, 1213-1227) sind bestimmte Betaine, wie zum Beispiel Kokosamidopropylverbindungen, für den gleichen Verwendungszweck beschrieben. Die EP 320 769 A2 offenbart ethoxylierte quaternierte Ammoniumverbindungen speziell für den Einsatz in W/O-Emulsionen, wie sie bei der Erdölförderung oder Erdölverarbeitung vorkommen.

In jüngerer Zeit müssen Korrosionsinhibitoren aber auch in Bezug auf ihre biologische Abbaubarkeit und aquatische Toxizität erhöhten Anforderungen genügen. Die EP 651 074 beschreibt in 2-Stellung substituierte N-Ethoxyimidazoline, die nicht nur eine gute korrosionsinhibierende Wirkung aufweisen, sondern gleichzeitig auch eine geringe aquatische Toxizität (EC_{50} bei *Skeletonema costatum* < 1 ppm) zeigen.

Da sich die gesetzlichen Auflagen bezüglich der Umweltverträglichkeit gerade bei den bei der Erdöl- oder Erdgasproduktion eingesetzten Chemikalien weiter verschärfen, besteht aber nach wie vor der Wunsch Metalloberflächen, die korrosiven flüssigen oder gasförmigen Medien ausgesetzt sind, gegen Korrosion zu schützen, ohne dabei Substanzen zu verwenden, die nur eine geringe Umweltverträglichkeit zeigen.

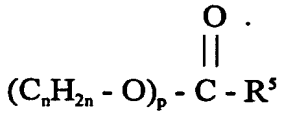
Es wurde gefunden, daß bestimmte quaternierte Ammoniumverbindungen, die mindestens eine Estergruppe im Molekül enthalten, eine gute korrosionsinhibierende Wirkung zeigen, gut biologisch abbaubar sind und eine geringe aquatische Toxizität aufweisen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zum Schutz von Metalloberflächen gegen Korrosion in flüssigen wäßrigen beziehungsweise nicht-wäßrigen oder gasförmigen Medien, indem den Medien Verbindungen der Formel (I) zugegeben werden, wobei in der Formel (I)



(I)

die Reste R^1, R^2 und R^3 unabhängig voneinander für einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, einen Aryl- oder Alkylarylrest oder einen Rest der Formel (II)

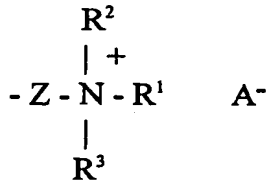


(II)

stehen,

A^- ein Anion ist, n eine Zahl von 2 oder 3, p eine Zahl von 1 bis 3 und R^5 für einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 23 C-Atomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht,

und R^4 für einen Rest der Formeln (II) oder (III) steht



(III)

in der R^1, R^2 und R^3 die obige Bedeutung haben und Z für eine Gruppe $-(CH_2)_m-$ oder eine Gruppe der Formel (IV) steht



(IV)

und m für eine ganze Zahl zwischen 1 und 6, X für eine Gruppe NH oder für Sauerstoff steht und D einen Dimerfettsäurerest mit durchschnittlich 36 bis 54 C-Atomen bedeutet.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise zum Schutz von Metalloberflächen, wie sie bei technischen Anlagen im Bereich der Erdreichbohrung, also beispielsweise bei Pipelines, Ventilen oder Förderrohren auftreten, gegen Korrosion in flüssigen wäßrigen, beziehungsweise nichtwäßrigen oder gasförmigen Medien eingesetzt. Diese Anlagen werden im allgemeinen aus Stahl hergestellt. Das erfindungsgemäße Verfahren kann aber auch zur Verhinderung der Korrosion bei anderen Metallen, beispielsweise Aluminium, Blei oder Kupfer bzw. Legierungen, die diese Metalle enthalten, verwendet werden.

Die Medien, denen die Metalle ausgesetzt sind, können flüssig oder gasförmig sein. Im Bereich des Erdreichaufschlußes tritt als gasförmiges Medium hauptsächlich Erdgas auf. Ein typisches flüssiges, nichtwäßriges Medien ist beispielsweise Rohöl. Typische wäßrige Medien enthalten vorzugsweise zwischen 10 und 90 Gew.-% Wasser, wobei im Bereich der Erdöl- bzw. Erdgasproduktion auch Wässer vorliegen können, die Salzgehalte von 0,2 % bis zur Sättigung aufweisen und daher Metalloberflächen stark korrodieren lassen. Es können aber auch rein wäßrige Medien vorliegen, beispielsweise beim Erbohren von Trinkwasserbrunnen. Häufig liegen als Medium auch Wasser/Öl-Mischungen oder Emulsionen vor, welche beispielsweise als Bohrspülungen eingesetzt werden, wobei deren Ölanteil bis zu 99 Gew.-% ausmachen kann. Als Ölphase werden neben Rohöl auch umweltverträgliche organische Ester, wie sie beispielsweise in der EP 374 671 A1, EP 374 672 A1 oder der EP 386 636 A1 beschrieben werden. Die Bohrspülungen enthalten zudem suspen-

dierten Ton und weitere Additive, die zur Steuerung der Eigenschaften der Bohrflüssigkeit verwendet werden.

Die Verbindungen der Formel (I) sind bekannt und werden heute hauptsächlich als textilweichmachende Komponenten oder zur antistatischen Ausrüstung von Geweben verwendet. Beispiele für Verbindungen der Formel (I) in der R^4 für einen Rest der Formel (II) steht, finden sich in den Dokumente WO 94/06899 und DE 42 03 489 A1 der Anmelderin, welche Diesteraminverbindungen in weichpflegenden Mitteln für Textilien offenbaren. Auch die EP 239 910 A2 beschreibt textilpflegende Mittel, die gut biologisch abbaubare quaternierte Mono- und Diesteraminverbindungen enthalten. Aus der Literatur ist zudem bekannt, daß sich derartige Ammoniumverbindungen durch eine gute biologische Abbaubarkeit auszeichnen (Hauswirtschaft und Wissenschaft, 42. Jahrgang, Heft 2, 1994, Seiten 72-74 und S.T. Giolando et. al, Chemosphere, Vol. 30, No. 6, Seiten 1067-1083, 1995).

Verbindungen der Formel (I) in denen R^4 für einen Rest der Formel (III) steht werden in der DE 195 03 277 C1 beschrieben. Diese Verbindungen zeigen eine gute biologische Abbaubarkeit und werden aufgrund ihrer avivierenden und antistatischen Wirkung als Faser- und Textilhilfsmittel und in der Haarkosmetik eingesetzt. Die korrosionsinhibierenden Eigenschaften dieser Substanzen werden aber in keiner der oben genannten Schriften erwähnt oder nahegelegt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise Verbindungen der Formel (I) verwendet, in der R^4 einen Rest der Formel (II) bedeutet. Diese Substanzen stellen technisch quaternierte Mono-, Di- oder Trifettsäureaminesterverbindungen dar, die durch bekannte Synthesemethoden gewonnen werden können. Üblicherweise werden Verbindungen, die ein, vorzugsweise aber zwei Fettsäureesterguppen enthalten, verwendet. Die quaternierten Verbindungen können z.B. durch Veresterung von tertiären Mono- Di- oder Trialkanolaminen, vorzugsweise Triethanol- oder Trii-

sopropanolamin mit Fettsäurechloriden und anschließender Quaternierung der gebildeten Ester mit Methylchlorid, Benzylchlorid oder Dimethylsulfat erhalten werden. Zur Herstellung dieser kationischen Esteraminverbindungen sei hier nur exemplarisch auf die EP 293 955 A2 und die EP 293 953 A2 verwiesen.

Neben den bevorzugt verwendeten Verbindungen der Formel (I) in der R^4 für einen Rest der Formel (II) steht, können auch Verbindungen mit zwei quaternierten Stickstoffatomen pro Molekül gemäß Formel (I) in der R^4 für einen Rest der Formel (III) steht, verwendet werden. Bevorzugt werden dabei solche Verbindungen eingesetzt, deren Gruppe Z für eine Dimerfettsäuregruppe der Formel (IV) steht.

Die Synthese dieser Substanzen erfolgt beispielsweise gemäß der Lehre der DE 195 03 277 C1. Dazu werden tertiäre Aminen der Formel (V)



(V)

in der R^6 für eine NH_2 oder OH-Gruppe steht und R^1, R^2 und m die oben genannte Bedeutung haben, mit Dimerfettsäuren mit durchschnittlich 36 bis 54 Kohlenstoffatomen kondensiert und die so erhaltenen Dimerfettsäureester bzw. -amide anschließend mit bekannten Alkylierungsreagenzien, wie beispielsweise Dimethylsulfat oder Dimethylcarbonat zu den erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen der Formel (I) in der R^4 für einen Rest der Formel (III) und Z für eine Gruppe der Formel (IV) steht, quaterniert.

Unter dem Begriff Dimerfettsäuren werden oligomere Fettsäuren verstanden, die in an sich bekannter Weise durch thermische oder katalytische Oligomerisierung von ungesättigten Fettsäuren, beipsielsweise Ölsäure oder Erucasäure bzw. technischer Fettsäuregemischen mit Iodzahlen im Bereich von 45 bis 115 erhalten werden kön-

nen. Im Verlauf der Dimerisierung, die eine elektrocyclische En-Reaktion darstellt, kommt es zur Verknüpfung von zwei, in untergeordeten Mengen auch drei Fettsäuren unter Ausbildung eines ungesättigten, jedoch üblicherweise nicht-aromatischen Ringsystems.

Vorzugsweise werden bei der Synthese dieser Verbindungen als tertiäre Amine N,N-Dimethylaminopropylamin oder N,N-Dimethylaminopropanol und als bevorzugte Dimerfettsäuren Oligomerisierungssprodukte von technischer Ölsäure eingesetzt. Dabei ist es bevorzugt ein molares Verhältnis zwischen Amin und Dimerfettsäure von 1 : 1,5 bis 1 : 2,2 gemäß der Lehre der DE 195 03 277 einzustellen.

Weiterhin können Verbindungen der Formel (I) verwendet werden, in denen der Rest R^4 für eine Gruppe der Formel (III) steht, in der Z eine Methylengruppe $-(CH_2)_m-$, vorzugsweise eine Polymethylengruppe mit 6 C-Atomen bedeutet. Dabei sind solche Verbindungen bevorzugt, bei denen beide quaternierten Stickstoffatome jeweils zwei Ester-Reste der Formel (II) tragen. Diese Verbindungen werden hergestellt indem man ein Alkyldiamin, vorzugsweise Hexamethylendiamin erst in üblicher Weise mit Ethylenoxid umsetzt, anschließend das Reaktionsprodukt mit einer Carbonsäure verestert und den Ester mit geeigneten Verbindungen, z. B. Dimethylsulfat quaterniert.

Der Alkylrest R^5 gemäß Formel (II) der im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Verbindungen der Formel (I) ist vorzugsweise geradkettig und enthält zwischen 7 und 23 C-Atomen. Dabei sind Reste mit 7 bis 21 Kohlenstoffatomen bevorzugt. Der Alkylrest kann gesättigt und ungesättigt sein, wobei im Falle von ungesättigten Resten 1, 2 oder 3 Doppelbindungen enthalten sein können, vorzugsweise aber nur 1 Doppelbindung.

Besonders bevorzugt ist ein Verfahren, in dem Verbindungen der Formel (I) verwendet werden, bei denen die Estergruppen durch Veresterung von Fettsäuremischungen, vorzugsweise Palm-, Raps- oder Kokosfettsäuren, erhalten werden. Weitere geeignete Fettsäuren sind beispielsweise Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Stearinsäuren sowie ungesättigte Säuren wie Öl-, Eruca-, Linol- oder Linolensäure, Behensäure oder Mischungen dieser Verbindungen. Ebenfalls bevorzugt ist die Verwendung von Verbindungen, bei denen einer der Reste R^1 bis R^3 ein Hydroxyalkylrest, vorzugsweise mit 2 bis 4 C-Atomen und/oder einen Aryl- oder Alkylarylrest insbesondere mit 6 bis 12, C-Atomen und vorzugsweise einen Benzylrest, darstellt.

Bevorzugt ist es weiterhin, im erfindungsgemäßen Verfahren Verbindungen der Formel (I) zu verwenden, in denen auch einer oderer mehrere der Reste R^1, R^2 oder R^3 für einen Rest der Formel (II) steht.

Die Anionen A^- der im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Verbindungen der Formel (I) werden durch das bei der Synthese eingesetzte Quaternierungsreagenz, wie Methylchlorid, Benzylchlorid oder Dimethylsulfat, bestimmt. Vorzugsweise sind die Anionen ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide, Methosulfat und Methophosphat.

Die Verbindungen gemäß Formel (I) können in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden, indem sie dem zu behandelnden Medium in wirksamen Mengen zugegeben werden. Dabei können auch Mischungen von Verbindungen der Formeln (I) verwendet werden oder Mischungen mit anderen bekannten Inhibitoren wie beispielsweise N-Alkylbetaine, N-Alkylimidazoline, polyalkoxylierte Amine, Amide und Imidazoline oder Phosphorsäureester. Das Verfahren wird vorzugsweise so gestaltet, daß die Verbindungen der Formel (I) in solchen Mengen zugegeben werden,

daß deren Konzentration, bezogen auf die Gesamtmenge des Mediums, zwischen 5 und 1000 ppm beträgt.

Bevorzugt sind solche Verfahren, bei denen die Verbindungen der Formel (I) in Form wäßriger Lösungen verwendet werden. Diese Lösungen enthalten die Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise in Mengen zwischen 5 und 50 Gew.-% und insbesondere zwischen 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösungen. Zusätzlich können die Lösungen auch noch Alkohole, vorzugsweise solche mit 1 bis 6 C-Atomen, wie Isopropanol, Ethylenglykol oder Propylenglykol oder deren Mischungen in Mengen zwischen 5 und 30 Gew.-%, bezogen auf die Menge der wäßrigen Lösungen, enthalten.

Neben den bereits genannten Inhaltsstoffen können die wäßrigen Lösungen noch weitere Additive enthalten. Dazu zählen beispielsweise Emulgatoren, wie Fettamine oder Dimer- oder Trimerfettsäuren und H_2S- oder O_2-Scavenger, wie Natriumthiosulfat oder Natriumhydrogensulfit. Diese Additive werden den Lösungen in üblichen Mengen, das heißt zwischen 1 und 10 Gew.-%, zugegeben.

Weiterhin kann es auch bevorzugt sein, im erfindungsgemäßen Verfahren die Verbindungen der Formel (I) in Form einer Lösung in einem nichtwäßrigen Lösungsmittel, welches ausgewählt ist aus bei Raumtemperatur flüssigen aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen zu verwenden, wobei die Lösungen die Verbindungen der Formel (I) in Mengen zwischen 5 und 50 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen zwischen 10 und 30 Gew.-%, enthalten.

Geeignete Kohlenwasserstoffe sind beispielsweise Benzin, bei Raumtemperatur flüssige Paraffine oder Aromaten, wie Toluol, Xylol oder Diethylbenzol, beziehungsweise Mischungen dieser Verbindungen.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, im erfindungsgemäßen Verfahren die nichtwäßrigen Lösungsmitteln in Abmischung mit kurzkettigen C_1-C_8-Alkoholen zu verwenden, wobei das Gewichtsverhältnis von nichtwäßrigem Lösungsmittel zu Alkohol zwischen 1:10 und 10:1 und insbesondere zwischen 4:1 und 1:4 liegt. Geeignete Alkohole sind beispielsweise Ethanol, Propanol, Isopropanol, 2-Ethylhexanol oder Glykole, wie zum Beispiel Ethylen- oder Butylenglykol, beziehungsweise Mischungen dieser Substanzen. Es ist aber auch möglich die Verbindungen der Formel (I) in rein alkoholischen Lösung zu verwenden. Weiterhin können Lösungen der Verbindung (I) in nichtwäßrigen Lösungsmittel noch weitere geeignete Additive, beispielsweise H_2S- oder O_2-Scavenger enthalten.

Wird das erfindungsgemäße Verfahren zum Schutz von Metalle, die gasförmige Medien ausgesetzt sind verwendet, werden die Verbindungen der Formel (I) in Form wäßriger oder nichtwäßriger Lösungen als Aerosol in dem gasförmigen Medium versprüht.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung von Verbindungen der Formel (I) als Korrosionsinhibitoren für Metalle in flüssigen wäßrigen bzw. nicht wäßrigen oder gasförmigen Medien.

Die Verwendung ist dabei nicht auf die Erdöl- oder Erdgasproduktion (beispielsweise als Additiv zu Bohrspülungen oder als Korrosionsinhibitor für Pipelines und andere Rohrleitungen) beschränkt, vielmehr eignen sich die Verbindungen der Formel (I) generell zur Verwendung als Korrosionsinhibitoren für metallische Oberflächen, vorzugsweise solchen aus Stahl.

Beispiele

Beispiel 1

Zur Bestimmung der korrosionsinhibierenden Eigenschaften wurde ein sogenannter „Wheel-Test" durchgeführt. Bei diesem Coupon-Test wird der Massenabtrag durch Korrosion von inhibierten Systemen gegenüber dem Massenabtrag bei nicht-inhibierten Systemen ermittelt.

Dazu wurden Stahlcoupons (Mild Steel 1018, sandgestrahlt) mit Aceton entfettet und gewogen und anschließend in eine korrosives Medium getaucht und 72 Stunden bei 60 °C drehend (60 Upm) gelagert. Als korrosives Medium diente eine Mischung aus einer salzhaltigen wäßrigen Phase (5 Gew.-% NaCl, 0,5 Gew.-% Essigsäure) und Benzin (Siedebereich bei Normaldruck 145-200 °C), wobei die Mischung mit CO_2 und H_2S gesättigt wurde. Das Mischungsverhältnis (v/v) Wasser / Benzin betrug 50 : 50.

Die inhibierenden Substanzen wurden in Form einer 30 Gew.-%igen wäßrigen Lösung eingesetzt. Die Konzentration betrug jeweils 30 ppm (bezogen auf die Menge des korrosiven Mediums).

Anschließend wurden die Coupons mit einer Aceton/Isopropanol-Mischung (50 : 50, v/v) gewaschen und getrocknet und erneut gewogen. Aus der Massendifferenz der Coupons vor und nach der Behandlung im korrosiven Medium wurde die Schutzwirkung im Vergleich zu nichtinhibiert gelagerten Coupons ermittelt. Einem Massenverlust von 0 mg entspricht eine Schutzwirkung von 100 %.

In der Tabelle 1 sind diese Werte für die erfindungsgemäßen Inhibitoren 1 bis 5, sowie als Vergleich der Wert eines herkömmlichen Betain-Inhibitors aufgeführt.

Die erfindungsgemäßen Inhibitoren 1 bis 5 zeigen dabei klar eine wesentlich höhere Schutzwirkung.

Inhibitor	Schutzwirkung (in %)
1	71
2	77
3	89
4	87
5	85
V	37

Zusammensetzung der Inhibitoren:

1: Methyl-N,N-bis(Kokos-oxyethyl)-N-(2-hydroxyethyl)ammonium-methosulfat

2: N,N,N-trimethyl-N-(Kokos-oxyethyl)ammonium-methosulfat

3: N,N-dimethyl-N-benzyl-N-(Kokos-oxyethyl)ammonium-chlorid

4: N,N,N-trimethyl-N-(Palm-oxyethyl)ammonium-methosulfat

5: N,N-dimethyl-N-benzyl-N-(Palm-oxyethyl)ammonium-chlorid

V: N,N-dimethyl-N-(Kokos-amido-propyl)-N-acetyl-betain

Beispiel 2

Neben den reinen Inhibitoren wurden auch Mischungen untersucht, die zusätzliche Additive, welche beim Einsatz beispielsweise in der Erdölindustrie benötigt werden,

enthielten. Derartige Mischungen stellen gebrauchsfertige Formulierungen für die Verwendung unter üblichen Einsatzbedingungen, beispielsweise beim Bohren oder Fördern von Erdöl oder Erdgas dar. Die Mittel wurden gemäß dem oben beschriebenen Wheel-Test geprüft, als korrosives Medium wurde eine Mischung wie unter 1, die aber ein Wasser / Benzin-Verhältnis (v/v) von 10:90 aufwies, verwendet. (Ergebnisse siehe Tabelle 2). Die Mischungen enthielten 20 Gew.-% Inhibitor, 10 Gew.-% Isopropanol als Co-Lösungsmittel, 2 Gew.-% eines mit 12 Mol Ethylenoxid umgesetzten Kokosfettamins, 2 Gew.-% Trimertallölfettsäure, 2 Gew.-% Natriumthiosulfat als H_2S-Scavenger und den Rest Wasser. Als Inhibitoren wurden die o.g. Verbindungen 3 und 4 eingesetzt.

Tabelle 2

Inhibitor	Schutzwirkung (in %)
3	89
4	87

Beispiel 3

Die Inhibitoren 2 bis 5 wurden in einem Lösungsmittelgemisch aus 40 Gew.-% Isopropanol und 60 Gew.-% aromatischer Kohlenwasserstoffe (Solvesso 150®, Fa. Exxon) gelöst. Die Lösungen enthielt jeweils 25 Gew.-% des Inhibitors. Diese Lösungen wurden im oben beschriebenen Wheel-Text geprüft (Konzentration der Inhibitoren, bezogen auf das korrosive Medium, 10 ppm):

Tabelle 3

Inhibitor	Schutzwirkung (in %)
2	88
3	89
4	90
5	86

Beispiel 4

Weiterhin wurden die zwei erfindungsgemäßen Korrosionsinhibitoren 6 und 7 gemäß den Bedingungen des Beispiels 3 im Wheel-Test untersucht. Das Volumenverhältnis Wasser zu organischer Phase betrug 90 zu 10. Die organische Phase bestand zu gleichen Volumenteilen aus Isopropanol und Solvesso® 150.

Der Inhibitor 6 wurde hergestellt, indem man zunächst 436 g Hexamethylendiamin (3,8 mol) mit 995 g Ethylenoxid (22,6 mol) ohne Katalysator bei 120 - 130°C und einem Druck von 1 bar umsetzt.

410 g (1,3 mol) dieses ethoxylierten Hexamethylendiamins wurden mit 590 g Stearinsäure (2,1 mol) und 1,5 g Phosphinsäure bei 170°C und einem Druck von 0,4 bar verestert, bis die Säurezahl des Produkts auf einen Wert von < 5 gefallen war.

795 g des Esters wurden anschließend mit 500 g Isopropylalkohol vermischt, auf 60°C erhitzt und dann zur Quaternierung 213 g (2 mol) Dimethylsulfat zugegeben. Die Mischung wurde dann über 4 Stunden auf 80°C erhitzt und anschließend das Produkt als hellgelbe Paste erhalten.

Der Inhibitor 7 ist ein handelsübliches Dimerfettsäureamidoamin (Empol 1014 der Fa. Henkel), welches mit Dimethylsulfat quaterniert wurde.

Die Ergebnisse sind Tabelle 4 zu entnehmen:

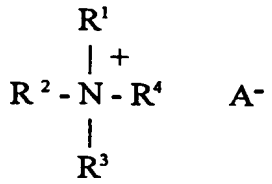
Tabelle 4

Inhibitor	Schutzwirkung (in %)
6	92
7	93

Die Ergebnisse dieser Tests zeigen, daß auch die gebrauchsfertig formulierten Mischungen ihre hohe Schutzwirkung beibehalten.

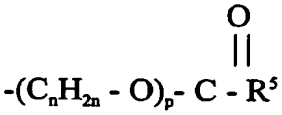
Patentansprüche

1. Verfahren zum Schutz von Metalloberflächen gegen Korrosion in flüssigen wäßrigen beziehungsweise nichtwäßrigen oder gasförmigen Medien, dadurch gekennzeichnet, daß den Medien Verbindungen der Formel (I) zugegeben werden,



(I)

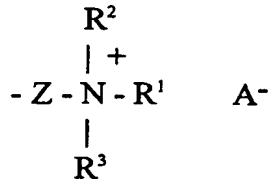
wobei die Reste R^1, R^2 und R^3 unabhängig voneinander für einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, einen Aryl- oder Alkylarylrest oder einen Rest der Formel (II) stehen,



(II)

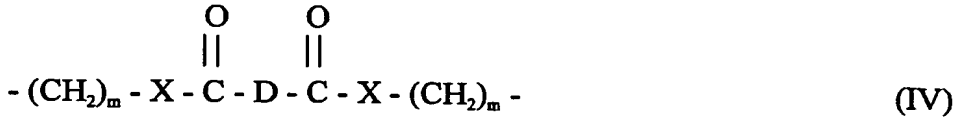
A^- ein Anion ist, n eine Zahl von 2 oder 3, p eine Zahl von 1 bis 3 und R^5 für einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 23 C-Atomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindung steht,

und R^4 für einen Rest der Formeln (II) oder (III) steht



(III)

in der R^1, R^2 und R^3 die obige Bedeutung haben und Z für eine Gruppe $-(CH_2)_m-$ oder eine Gruppe der Formel (IV) steht



$$-(CH_2)_m-X-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-D-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-X-(CH_2)_m- \qquad (IV)$$

und m für eine ganze Zahl zwischen 1 und 6, X für eine Gruppe NH oder für Sauerstoff steht und D einen Dimerfettsäurerest mit durchschnittlich 36 bis 54 C-Atomen bedeutet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der Formel (I) verwendet werden, in der R^4 für einen Rest der Formel (II) steht.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der Formel (I) verwendet werden, in der R^1, R^2 oder R^3 für einen Rest der Formel (II) steht.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der Formel (I) verwendet werden, bei denen die Anionen ausgewählt sind aus der Gruppe Halogenid, Methosulfat und Methophosphat.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formel (I) den flüssigen wäßrigen beziehungsweise nichtwäßrigen oder gasförmigen Medien in solchen Mengen zugegeben werden, daß die Konzentration dieser Verbindungen, bezogen auf die Gesamtmenge der Medien, zwischen 5 und 1000 ppm beträgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formel (I) in Form einer wäßrigen Lösung eingesetzt werden,

die zwischen 5 und 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 30 Gew.-% an Verbindungen der Formel (I) enthält.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung Isopropanol, Ethylenglykol oder Propylenglykol oder deren Mischungen in Mengen zwischen 5 und 30 Gew.-%, bezogen auf die Menge der wäßrige Lösung, enthält.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formel (I) in Form einer Lösung in einem nichtwäßrigen Lösungsmittel, ausgewählt aus bei Raumtemperatur flüssigen aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen eingesetzt werden, und die Lösungen zwischen 5 und 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 30 Gew.-% an Verbindungen der Formel (I) enthalten.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösungen C_1-C_8-Alkohole enthalten.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von nichtwäßrigem Lösungsmittel zu Alkohol zwischen 1:10 und 10:1 und vorzugsweise zwischen 1:4 und 4:1 beträgt.

11. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zum Schutz von Metalloberflächen gegen Korrosion in flüssigen wäßrigen bzw. nicht wäßrigen oder gasförmigen Medien.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte ional Application No
PCT/EP 97/06451

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C23F11/14 E21B41/02

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C23F E21B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 320 769 A (HOECHST AG) 21 June 1989 cited in the application see examples 5,6 ---	1
A	GB 1 207 616 A (DREW CHEMICAL) 7 October 1970 see page 3 ---	1
A	US 2 659 693 A (LYTLE M. L.) 17 November 1953 ---	
A	EP 0 446 616 A (SCANDINAVIAN OILFIELD CHEMICAL) 18 September 1991 ---	
A	US 2 745 809 A (CARDWELL P. H.) 15 May 1956 ---	
	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 April 1998	28/04/1998

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Torfs, F

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. ional Application No
PCT/EP 97/06451

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication,where appropriate. of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 270 001 A (REDMORE DEREK ET AL) 26 May 1981	
A	US 4 299 982 A (REDMORE DEREK ET AL) 10 November 1981	

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte ..ional Application No
PCT/EP 97/06451

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0320769 A	21-06-1989	DE 3742935 A	29-06-1989
		CA 1310632 A	24-11-1992
		US 4997912 A	05-03-1991
GB 1207616 A	07-10-1970	DE 1796132 A	01-04-1971
US 2659693 A	17-11-1953	NONE	
EP 0446616 A	18-09-1991	DE 4003893 A	14-08-1991
		AT 115232 T	15-12-1994
		DE 69105560 D	19-01-1995
		DE 69105560 T	01-06-1995
		NO 178001 B	25-09-1995
		US 5135668 A	04-08-1992
US 2745809 A	15-05-1956	NONE	
US 4270001 A	26-05-1981	US 4060553 A	29-11-1977
		US 4299982 A	10-11-1981
		US 4163771 A	07-08-1979
		US 4146556 A	27-03-1979
US 4299982 A	10-11-1981	US 4270001 A	26-05-1981

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. .tionales Aktenzeichen
PCT/EP 97/06451

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C23F11/14 E21B41/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C23F E21B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 320 769 A (HOECHST AG) 21.Juni 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe Beispiele 5,6	1
A	GB 1 207 616 A (DREW CHEMICAL) 7.Oktober 1970 siehe Seite 3	1
A	US 2 659 693 A (LYTLE M. L.) 17.November 1953	
A	EP 0 446 616 A (SCANDINAVIAN OILFIELD CHEMICAL) 18.September 1991	
A	US 2 745 809 A (CARDWELL P. H.) 15.Mai 1956	

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
21.April 1998	28/04/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Torfs, F

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int .tionales Aktenzeichen
PCT/EP 97/06451

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 270 001 A (REDMORE DEREK ET AL) 26.Mai 1981	
A	US 4 299 982 A (REDMORE DEREK ET AL) 10.November 1981	

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/06451

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0320769 A	21-06-1989	DE 3742935 A	29-06-1989
		CA 1310632 A	24-11-1992
		US 4997912 A	05-03-1991
GB 1207616 A	07-10-1970	DE 1796132 A	01-04-1971
US 2659693 A	17-11-1953	KEINE	
EP 0446616 A	18-09-1991	DE 4003893 A	14-08-1991
		AT 115232 T	15-12-1994
		DE 69105560 D	19-01-1995
		DE 69105560 T	01-06-1995
		NO 178001 B	25-09-1995
		US 5135668 A	04-08-1992
US 2745809 A	15-05-1956	KEINE	
US 4270001 A	26-05-1981	US 4060553 A	29-11-1977
		US 4299982 A	10-11-1981
		US 4163771 A	07-08-1979
		US 4146556 A	27-03-1979
US 4299982 A	10-11-1981	US 4270001 A	26-05-1981